

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-121685  
 (43)Date of publication of application : 24.09.1981

(51)Int.Cl.

C02F 1/44  
B01D 13/00

(21)Application number : 55-025531

(71)Applicant : EBARA INFILCO CO LTD

(22)Date of filing : 29.02.1980

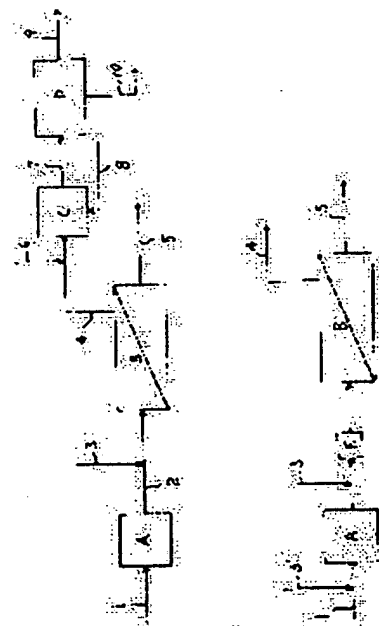
(72)Inventor : TSUKAMOTO TERUYOSHI

### (54) TREATMENT OF LIQUID CONTAINING IRON ION AND MANGANESE ION

#### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To separate the liquid containing Fe and Mn ions to liquid which contains less amount of Fe and Mn ions these salts, and to liquid in which ions and salts of Fe and Mn have been condensed, by passing said liquid through a reverse permeable film device in reducing atmosphere.

**CONSTITUTION:** After acidic liquid 1 containing Fe and Mn ions is charged into reservoir tank A and the concn. is uniformalized, the liquid is taken out from tank A and liquid 3 containing a reducing agent, such as sodium sulfite, etc., is added to the liquid in more than equivalent to the Fe and Mn ions contained. Moreover, germicide and algicide, such as formalin, copper sulfate, etc., are added to the liquid and the liquid is passed into the reverse permeable film device B in a reducing atmosphere irradiating ultraviolet ray E, etc., and passed through the device keeping germicidal state or the like under a pressure. The liquid is separated to film permeable liquid 5 which does not contain metallic ions and these salts and to liquid 4 in which they have been condensed. Alkali agent 6 such as slaked lime and oxidizing agent 8 such as air are added to the condensed liquid to settle the metallic ions in the reaction tank C, and the slurry of sediment is supplied to sedimentation separator D and separated to treated water 9 and sediment 10.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開  
 ⑫ 公開特許公報 (A) 昭56—121685

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup> 鐵別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和56年(1981)9月24日  
 C 02 F 1/44 CCZ 7305—4D  
 B 01 D 13/00 1 0 2 6949—4D  
 発明の数 1  
 審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ 鉄イオン、マンガンイオン含有液の処理法

鎌倉市津1147—4

⑯ 特 願 昭55—25531

⑰ 出 願 人 荏原インフィル株式会社  
 東京都千代田区一ツ橋1丁目1  
 番1号

⑱ 出 願 昭55(1980)2月29日

⑲ 発 明 者 塚本輝嘉

⑳ 代 理 人 弁理士 塩崎正広

明 細 書

1. 発明の名称

鉄イオン、マンガンイオン含有液の処理法

4. 前記鉄イオンおよび/またはマンガンイオンを含有する液に、塩基剤を添加したのち、脱炭素処理を行なう特許請求の範囲第1項、第2項又は第3項記載の鉄イオン、マンガンイオン含有液の処理法。

2. 特許請求の範囲

1. 鉄イオンおよび/またはマンガンイオンを含有する液を、還元剤を加えて調整しつつ過酸化水素と反応液とに分液することを特徴とする鉄イオン、マンガンイオン含有液の処理法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、鉄イオンおよび/またはマンガンイオンと硫酸を含有する液、あるいは鉄イオンおよび/またはマンガンイオンを含有する液を圧力を付与した状態で過酸化水素と反応液とに分液する方法に関するものである。

2. 前記鉄イオンおよび/またはマンガンイオンを含有する液を、酸性下に保ち過酸化水素と反応液とに分液する特許請求の範囲第1項記載の鉄イオン、マンガンイオン含有液の処理法。

## 特開明56-121685(2)

$Fe^{++}$ として100～300 mg/L、硫酸として200～300 mg/L程度が含有され、pHは2.0程度である。また、ピツクリングバス中の硫酸は次第に $Fe^{++}$ が増加し硫酸の濃度は低下するから、これを一部排出して新しい硫酸を注入しているが、この排出される硫酸中には $Fe^{++}$ 5～5.5倍、硫酸 $0.1\sim 1.3$ 倍程度が含有される。しかし容積的に多いのは前者の洗滌廃液であつて、後者の硫酸は極めて少ない。また、チタン製造の黒、イルノナイト等を硫酸処理してチタンを蒸出し、これを加水分解して $TiO_2(OH)_2$ を得ると共に稀薄な硫酸が副生して排出されるが、この硫酸中には $Fe^{++}$ がかなり含有している。したがつてこのような排水は、硫酸のほかにも硫酸イオンを含有しているので、中和処理と同時に硫酸イオンを不溶性硫酸として分離しなければならぬ。

また、地下かん水、地下水中には $Fe^{++}$ が存在し、多くは $Mn^{++}$ と共存している場合が多い。地下かん水、地下水中の $Fe^{++}$ の含有量は地域

により異なる。

従来、これら鉄イオンおよび/またはマンガンイオンを含有する液の処理方法は硫酸を空気送込あるいは酸化剤を添加することによつて酸化し水酸化鉄 $2$ 族、水酸化鉄 $2$ マンガンとして沈殿させるものや、さらにこれを懸濁液中で中和沈降方式によつて行なつている。

最近、これらの排水を再生して、工業用水に利用しようとする趣向があり水質味の有効利用の一環として検討されている。すなわち、排水中に含有する硫酸を除去して、砂類そのものの組成が低い排水として回収しようとする考えである。よつて従来のごとく化学反応のみによつて鉄イオン、マンガンイオンを除去しえても

により異なる、場所によつては概100 mg/Lを記録するところもある。また、鉱山排水中にも $Fe^{++}$ および硫酸の硫酸が存在し、庄内県盛山坑水でも2500 mg/L程度含有することがある。特に、石炭鉱山からは米飯の例であるが、概10～100 mg/Lの $Fe^{++}$ を含有し、かつ、pH2～3.5程度の $Fe^{++}$ および硫酸を含む排水が排出される。これらの排水が河川に放流されると、排水中の第1鉄イオンである $Fe^{++}$ は、河川水中の溶解酸素およびアルカリ度によつて容易に第2鉄イオン $Fe^{+++}$ に酸化されpHが低い領域でも簡単に加水分解をおこして水酸化鉄 $2$ 族の沈殿を生じ、河川を赤茶色に酸化させ、沈殿が河床へ沈着堆積したり、河川水中の溶解酸素を減少させて、死の川に直してしまふ。また温泉などからの湧水中には鉄イオンを $Fe^{++}$ として10 mg/L程度含有するもので、酸欠・硫酸による公害と共に大きな社会問題にもなつている。

また、マンガンイオンを含む液は前記のように地下水、地下かん水が主のもので、排水とし

本発明においては、これら鉄イオン、マンガンイオンを含有する液を感磁透過膜装置セルに加圧下に透過して鉄イオン、マンガンイオンをほとんど含まないばかりか塩分濃度の低い膜透過水を回収する一方、鉄イオン、マンガンイオン、その他の溶質を凝縮した膜濃縮液を得るに當つて、システム系内を還元雰囲気保持することを特徴とするものである。即ち、鉄イオンは $Fe^{++}$ （ $2$ 価の還元型のイオン）として、マンガンイオンは $Mn^{++}$ （ $2$ 価の還元型のイオン）として存在するよりむしろ、そのために系内を還元雰囲気保持させつつ透過膜による処理をおこなうものである。還元雰囲気保持するため

特開昭56-121685(3)

含有する遊離の鉄酸を除去することもよく、また、逆浸透膜による濃縮液即ち濃縮液を透析膜によつて処理してもよい。

逆浸透膜の多材は有機性、無機性いずれも利用することができ、また、その膜装置の形式は、管型でものり巻き構造、中空糸型、耐圧板構造型、キャピラリー型、ロード型、その他いづれも利用することができ、また、形式の異なる複数の膜モジュールを組み合わせて利用してもよい。

次に本発明にかゝる製造法を図面に示したがつて説明する。

第1図において、まず  $Fe^{++}$  含有液1を貯留槽Aに供給し、滞留せしめ、濃度の均一化を図る。次に加圧された  $Fe^{++}$  含有液2は逆浸透膜装置Bへ導入されるが、その際、還元剤3例えば亜硫酸ソーダあるいは、酸性亜硫酸ソーダ溶液を含有する鉄イオンに對し当量以上添加する。なお、 $Fe^{++}$  はアルカリの場合には酸を添加して酸性側にする必要があるが、一般に  $Fe^{++}$  を含む液においては酸性を呈するので、特別に酸の添加は不要

逆浸透膜Bにおける処理系内を還元雰囲気下で維持することを要料とする。また装置Bへ供給する供給液を予め前処理により懸濁性物質、コロイド性物質などを除去することもよい。

装置Bは耐圧であるから、第一級エレクトロあるいは第二級エレクトロを利用してこの操作において、酸化力を有するガスあるいは酸化性蒸気を導入し、かつ反応槽Cを加圧下に維持して、反応を促進することも可能であり、沈降分離装置Dの固-液分離を浮遊液によつておこなうこともできる。

第2図において、第1鉄イオン含有液1を貯留槽Aに導入し、濃度の均一化をはかり貯留する。次に紫外線照射装置Fへ送水するが、予め殺菌

であるが、 $Fe^{++}$  は酸性側で維持するのが本発明において都合がよい。

逆浸透膜装置Bにおいて、濃縮母水と濃縮液を分離する  $Fe^{++}$  濃縮液とに分離される。濃縮母水Eは用水として利用できるが、その使用目的によつては、 $Fe^{++}$  を調整する必要がある。一方、 $Fe^{++}$  母液は反応槽Cに至るが、アルカリ剤の例えば消石灰、苛性ソーダ、炭酸ソーダ、炭酸カルシウムを添加し、また、酸化剤Eを同時に添加して、 $Fe^{++}$  を中性付近に維持しつつ、酸化をおこなう。酸化剤Eは、ガス体 ( $O_2$ ,  $O_3$ , 空気,  $Cl_2$ ) でも、次亜塩素酸塩、 $H_2O_2$  溶液でもよい。ここで  $Fe^{++}$  は  $Fe^{+++}$  に酸化されると同時に水酸化鉄の鉄沈殿を生成し、そのスラリーは沈降分離装置Dに至り、固-液分離に用いられる。濃縮された沈殿Dは汚泥として排出される。反応槽Cにおける第2鉄沈殿生成反応の方式は、いづれの方式でもよく、河川制限はない。また還元剤3の添加は  $Fe^{++}$  含有液1中あるいは貯留槽A中에서도よく、送水する逆浸透

紫外線照射装置Bにおける滞留時間は10秒乃至数分であり、かくて還元剤3および殺菌剤あるいは殺菌された沈降下に装置Bへ送水し、ここでその状態を保持しつつ、逆浸透膜をおこなう。

濃縮液Eおよび濃縮液Fはそれぞれ排出され、両液は調整、適当な処理法によつて処理を受ける。なお、本発明においては、前記したように逆浸透膜装置Bへ供給するに先立つて、適当な手段をもつて供給液の前処理をおこなうことができ、前記せらるる懸濁性物質、コロイド性物質の他に装置Bの膜面において析出が予想される物質を予め除去することもおこなわれる。たとえば  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  の膜面析出が予想さ

次に本発明の適用例について示す。

実施例 1

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として0.5 mg/l含有するpH2.6の酸性鉄イオン含有液（酸化還元電位720 mV、導電率1170 μS/cm）に、5 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液を注入して酸化還元電位を30 mV、炭酸水素ナトリウムを加え5 mg/lとし砂濾過機によつてLV=5 m/hrの条件で濾過した後、NaCl除去率95%のスパイラル型逆浸透膜モジュールによつて処理した。運転圧は3.0 kgf/cm<sup>2</sup>、温度は25°C~27°C、水の回収率は75%である。その結果、膜透過水の質はFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として0.1 mg/l、pH4.6であつた。また膜透過水の透過速度の減少は、減少係数として-0.02~-0.03であり、非常に小さな値が得られた。一方、対照例として本発明の方法によらず、同鉄イオン含有液に硫酸ナトリウムのみを5 mg/l添加した場合は、膜透過水の質は前記とほぼ等しくなかつたが膜透過水の透過速度減少係数は-0.04~-0.05であり、前記と比べて大差があつた。

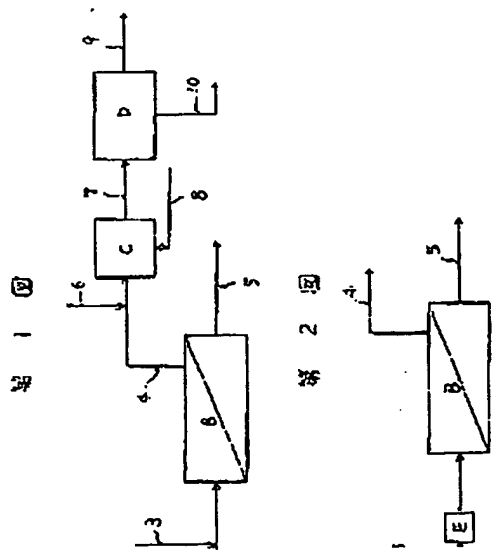
4. 両面の適用例

第1図および第2図は本発明の一実施例を示す系統説明図である。

- A ..... 貯留槽、 B ..... 逆浸透膜装置、 C ..... 反応槽、
- D ..... 圧力分離装置、 E ..... 炭酸水素ナトリウム槽、
- 1 ..... 含有液、 2 ..... 還元剤、 3 ..... 炭酸水素ナトリウム、
- 4 ..... 圧縮機、 5 ..... 膜透過水、 6 ..... アルカリ剤、
- 7 ..... スラリー、 8 ..... 酸化剤、 9 ..... 処理水、
- 10 ..... 沈殿

特開昭56-121685(4)

実施例 2 マンガンイオン含有の井水処理  
Mn<sup>++</sup>として4 mg/l含有するpH2.0、酸化還元電位120 mV、全溶固形物として5700 mg/lの井水を酸化剤を添加してpH5.0とし、同時に還元剤として1.0% NaHSO<sub>3</sub>溶液を添加し、酸化還元電位として110 mVとした後、1.0%のカートリッジフィルタに透過し、その溶液を圧力2.8 kgf/cm<sup>2</sup>に加圧して、NaCl除去率95%の中空糸型膜モジュールへ滴流し、75%の回収率、25°C~26°Cの条件下に膜透過液と炭酸水素ナトリウムとを分離した。膜透過液中には、マンガンは認められず、全溶固形物として210 mg/l~220 mg/lであつた。また膜透過水の減少係数は-0.02~-0.03であり、本発明の方法によらず単に酸化剤を添加してpH5.0として処理した場合に比して膜透過水の減少係数は-0.03~-0.05で非常に大きな差があつた。



手 続 補 正 書

昭和55年4月19日

特許庁長官 川 原 純 雄 殿

特願56-121685(5)

7. 補正の内容

- (1) 明細書第8頁第17行を次のように補正します。  
「けることができる。なお、殺菌剤の添加や紫外線照射によつて処理したのちに過過誤処理を行つた場合には、濃縮液中には鉄バクテリアが死滅して共存しない可能性が大きく、この濃縮液中の鉄を酸化処理する際には、鉄バクテリアまたは鉄バクテリアを含有する腐水などを添加して処理することによつて、有利に第一鉄を第二鉄に酸化することが可能である。また、利用しうる透過膜と」
- (2) 同第8頁第9行を次のように補正します。  
「酸カルシウムを添加する。また、この際、鉄バクテリア含有液。例えば石灰鉱山排水を添加したり、酸化触媒として金属酸化物（酸化ニッケル、酸化銅等）などを利用してよい。酸化剤8を同時」

1. 事件の表示

昭和55年特許願第025531号

2. 発明の名称

鉄イオン、マンガンイオン含有液の処理法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号

名 称 (040) 荏原インフイルム株式会社

代表者 荏 原 一 郎

4. 代理人 〒101

住 所 東京都千代田区西神田2丁目3の1号

石坂ビル2階1号室

氏 名 (6583) 弁理士 堀 崎 正 広

電話東京(262)3857

5. 補正命令の日付 自第補正

6. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**